

Express Mail Label No.

Dated: _____

Docket No.: 06181/0200102-US0
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Kyoung-Ja Woo, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: SHAPE ANISOTROPIC METAL OXIDE
NANOPARTICLES AND SYNTHETIC
METHOD THEREOF

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

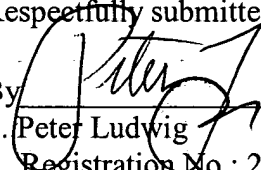
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Korea	60309/2002	October 2, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: October 1, 2003

Respectfully submitted,

By


S. Peter Ludwig

Registration No.: 25,351

DARBY & DARBY P.C.

P.O. Box 5257

New York, New York 10150-5257

(212) 527-7700

(212) 753-6237 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicant



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2002-0060309
Application Number

출원년월일 : 2002년 10월 02일
Date of Application
OCT 02, 2002

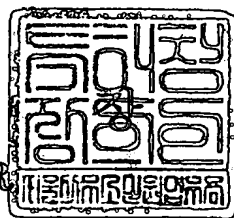
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 07 월 31 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0011
【제출일자】	2002.10.02
【국제특허분류】	B22F 3/00
【발명의 명칭】	형상 이방성 금속 산화물 나노분말 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	SHAPE ANISOTROPIC METAL OXIDE NANO-PARTICLES AND SYNTHETIC METHOD THEREOF
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	박장원
【대리인코드】	9-1998-000202-3
【포괄위임등록번호】	2000-005976-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우경자
【성명의 영문표기】	WOO, Kyoungja
【주민등록번호】	600305-2411226
【우편번호】	136-130
【주소】	서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원 사택 A-301
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안재평
【성명의 영문표기】	AHN, Jae-Pyoung
【주민등록번호】	641101-1462151
【우편번호】	137-063
【주소】	서울특별시 서초구 방배3동 562-1 대우 아파트 1-302
【국적】	KR

.【발명자】

【성명의 국문표기】 이해원
 【성명의 영문표기】 LEE, Hae-Weon
 【주민등록번호】 570815-1010629
 【우편번호】 130-010
 【주소】 서울특별시 동대문구 청량리동 미주 아파트 5-1503
 【국적】 KR
 【심사청구】 청구
 【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박장원 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원
 【가산출원료】 10 면 10,000 원
 【우선권주장료】 0 건 0 원
 【심사청구료】 20 항 749,000 원
 【합계】 788,000 원
 【감면사유】 정부출연연구기관
 【감면후 수수료】 394,000 원
 【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 나노크기의 금속산화물 분말 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 특히 우수한 형상 이방성과 자기 특성을 가짐으로써, 초고밀도 자기기록재료로 이용될 수 있는 나노크기의 마그네타이트(γ - Fe_2O_3) 분말, 그 마그네타이트의 전구체로 또는 촉매로 이용될 수 있는 헤마타이트(α - Fe_2O_3) 분말 그리고 마그네타이트와 헤마타이트가 혼재된 분말 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나노크기의 금속산화물 분말을 제조하는 방법은, 3가 이상의 금속 염에 증류수, 계면활성제, 및 용매를 가하여 역미셀 용액을 형성한 후, 상기 역미셀 용액에 양성자 스캐빈저를 가하여 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 침전 및 분리하는 단계와; 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 극성 용매로 세정하여 금속산화물 대 계면활성제의 몰비를 조절하는 단계와; 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 고비등점의 비극성 용매에 분산시켜 가열 또는 환류반응을 통해 나노크기의 금속산화물 입자를 결정화하는 단계를 포함하여 구성된다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

형상 이방성 금속 산화물 나노분말 및 그 제조방법{SHAPE ANISOTROPIC METAL OXIDE NANO-PARTICLES AND SYNTHETIC METHOD THEREOF}

【도면의 간단한 설명】

도1은 본 발명에 따른 나노크기의 금속산화물 분말을 제조하는 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도2는 본 발명의 실시예1에 따라 제조된 구형 마그헤마이트 분말의 투과전자현미경 사진이다.

도3은 본 발명의 실시예2에 따라 제조된 막대 형상 마그헤마이트 분말의 투과전자현미경 사진이다.

도4a, 4b는 본 발명의 실시예3에 따라 10시간의 환류과정을 거쳐 제조된 마그헤마이트 분말의 투과전자현미경사진과, 진동시료법에 의한 자기이력곡선을 나타낸다.

도5a, 5b는 본 발명의 실시예3에 따라 15시간의 환류과정을 거쳐 제조된 마그헤마이트 분말의 투과전자현미경사진과, 진동시료법에 의한 자기이력곡선을 나타낸다.

도6a, 6b는 본 발명의 실시예3에 따라 20시간의 환류과정을 거쳐 제조된 마그헤마이트 분말의 투과전자현미경사진과, 진동시료법에 의한 자기이력곡선을 나타낸다.

도7a, 7b는 본 발명의 실시예4에 따라 제조된 막대 형상 마그헤마이트 분말의 투과전자현미경 사진과 X-선 회절분석 결과이다.

도8a, 8b는 본 발명의 실시예5에 따라 제조된 막대 형상 헤마타이트 분말의 투과전자현미경 사진과 X-선 회절분석 결과이다.

도9는 본 발명의 실시예6에 따라 제조된 막대 형상 마그헤마이트와 헤마타이트가 혼재된 나노분말의 X-선 회절분석 결과이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <10> 본 발명은 금속산화물 나노분말 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 특히 우수한 형상 이방성과 자기 특성을 가짐으로써, 초고밀도 자기기록재료로 이용될 수 있는 마그헤마이트(γ - Fe_2O_3) 나노분말과 그 마그헤마이트의 전구체로 또는 이용될 수 있는 헤마타이트(α - Fe_2O_3) 나노분말 그리고 마그헤마이트와 헤마타이트가 혼재된 나노분말 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <11> 정보통신산업의 발전과 더불어, 세계 반도체 시장은 끊임없는 메모리의 증가와 전자소재의 소형화, 고집적화를 요구하고 있다.
- <12> 이러한 요구에 따라, 상업용 자기기록매체의 저장밀도는 매년 꾸준히 증가하고 있다. 한편, 자기기록매체의 저장밀도와 저장 비트의 크기는 반비례한다. 신호 대 잡음비와 기타 다른 기록 변수들을 제어하기 위해서는, 비트 당 강자성 입자의 수가 가능한 한 많아야 한다. 따라서, 적절한 보자력과 높은 자화값을 갖는 더 미세한 크기의 새로운 자성물질의 개발이 요구되어 왔다. 또한, 신호 대 잡음비를 극대화시키기 위해서는, 각 입자가 분리되어 입자 상호간의 교환 커플링이 방지되어야 하며, 입자의 크기 분포가 좁은 영역에서 분포할 수 있어야 한다.

- <13> 그러나, 근래에 이러한 미세한 입자를 이용하려는 접근방식에는 일정한 한계가 있음이 발견되었다. 즉, 입자 사이즈가 특정 크기 이하로 되면, 물질 고유의 성질이 갑자기 초상자성으로 변화되기 때문에 자기기록매체로 부적합하게 된다. 특히, 대략적으로 10 nm 내외의 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe) 또는 철산화물인 구형의 마그네타이트, 마그헤마이트 및 기타 페라이트 분말 등에서 이러한 현상이 관찰되는 것으로 알려져 있다[J. Am. Chem. Soc., 123, 12798(2001); J. Am. Chem. Soc., 122, 8581(2000)].
- <14> 또한, 이러한 종래 기술의 경우, 철이나 철 산화물 또는 페라이트 나노분말의 등의 합성 방법이 대부분 질소나 아르곤 분위기에서 행해져야 하기 때문에, 공정이 까다로운 문제도 있다.
- <15> 미국특허 6302940호에는, 물질의 입자의 크기를 감소시키면서도 충분한 보자력을 유지하기 위한 방법으로, 물질의 결정자기이방성을 높이는 방법이 개시되어 있다. 상기 미국특허에는, 나노크기의 구형 FePt를 개시하고 있지만, 본래의 갖고 있는 상자성을 강자성으로 전환하기 위해서는 보통 550 °C 이상의 온도에서 별도의 열처리 공정이 필요하고, 대기 중에서 장시간 노출시 산화가 쉽게 일어난다는 문제점이 있다. 또한, 고가의 백금을 사용해야 하므로 경제적이지 못하고, 비활성 분위기 하에서 수행되는 제조공정을 제어하기가 까다롭다는 단점이 있다.
- <16> 최근의 연구에 따르면, 나노크기의 막대 형상을 하는 코발트 분말은 막대 형상에 따른 자기이방성으로 인해 강자성을 나타내는 동시에 자극이 같은 방향으로 배열되는 성질이 있기 때문에, 미래의 초고밀도 자기기록재료로 연구되고 있다. 그러나, 이 방법도, 합성된 나노크기의 분말이 대기 중 산화반응에 대하여 안정적이지 못하고, 고가의 유기금속화합물을 전구체로 사용하여야 하며, 제조공정이 비활성 분위기 하에서 수행되어야 하기 때문에 공정 제어가 어렵

다는 문제를 여전히 갖고 있다. 나아가, 구형의 나노크기 분말은 초상자성을 나타낸다 [Science, 291, 2115(2001)].

<17> 한편, 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)는 자기 이방성이 큰 물질로 알려져 있고, 현재 직경이 0.25 μ m, 직경에 대한 길이의 비가 6 정도의 막대 형상의 입자를 갖는 마그헤마이트 분말이 고밀도 자기기록재료로 사용되고 있다. 막대 형상 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)의 제법으로는, 우선 같은 형상과 크기의 헤마타이트(α -Fe₂O₃)를 제조하고 이를 환원시켜 마그네타이트(Fe₃O₄)로 전환한다. 다음으로, 이 마그네타이트를 조심스럽게 산화시켜 마그헤마이트로 전환하는 방법을 사용하고 있다. 상기 마그헤마이트는 대기 중에서 안정한 산화물 형태로 존재할 수 있다. 그러나, 상술한 바와 같이, 마그헤마이트도 입자 크기가 10 nm 정도로 작은 구형의 입자에서는 초상자성을 나타낸다. 현재까지, 이 정도 크기에서 형상 이방성을 갖는 마그헤마이트는 보고된 예가 없는 실정이다. 더군다나 헤마타이트의 경우에는 30 nm 이하의 나노분말은 형상에 관계없이 전혀 보고된 예가 없는 실정이다. 헤마타이트 나노분말은 마그헤마이트로 전환하기 위한 전구체 이외에도 촉매 또는 도료로서 많은 유용성을 나타낼 것으로 기대된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명의 목적은, 간편하고 경제적인 방법으로, 분말의 크기를 미세하고 균일하게 조절함과 동시에, 구형으로부터 막대형에 걸쳐 분말의 형상 이방성을 자유로이 제어할 수 있는 금속산화물 분말의 제조방법을 제공하는 것이다.

<19> 본 발명의 다른 목적은, 수십 nm 이하의 미세한 입자 크기를 가지며, 동시에 우수한 형상 이방성과 자기 특성을 가짐으로써, 초고밀도 자기기록재료로 이용될 수 있는 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 나노분말과 그 마그헤마이트의 전구체로 또는 이용될 수 있는 헤마타이트(α -Fe₂O₃)

나노분말 그리고 마그네타이트와 헤마타이트가 혼재된 나노분말 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <20> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 3가 이상의 금속염에 증류수, 계면활성제, 및 용매를 가하여 역미셀 용액을 형성한 후, 상기 역미셀 용액에 양성자 스캐빈저를 가하여 크기가 제어된 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 침전 및 분리하는 단계와; 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 극성 용매로 세정하여 금속산화물 대 계면활성제의 물비를 조절하는 단계와; 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 고비등점의 비극성 용매에 분산시켜 가열 및 환류반응을 통해 나노크기의 금속산화물 입자를 결정화하는 단계를 포함하여 구성되는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법을 제공한다.
- <21> 본 발명의 특징에 따르면, 상기 금속염에 대한 증류수의 물비를 조절함으로써, 최종적으로 얻어지는 금속산화물 입자 크기를 조절할 수 있다. 다른 모든 변수들을 고정하고 증류수의 양을 변화시킴으로써, 역미셀 내에 포함되는 수용액 대 계면활성제의 물비를 변화시키는 효과가 있다. 따라서, 증류수의 양이 증가함에 따라 역미셀의 크기가 증가하게 되어 각 역미셀 내부에서 형성되는 겔형태의 무정형 금속산화물 및 이로부터 결정화되는 최종 나노분말의 크기도 증가하게 된다. 따라서, 임계미셀농도 범위 내에서 증류수와 계면활성제의 양을 조절하면 좀 더 직경이 큰 나노분말도 제조할 수 있다.
- <22> 본 발명의 다른 특징에 따르면, 상기 계면활성제는 RCOOH , RNH_2 , 또는 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있고, 상기 R-은 탄화수소 사슬길이가 6개 이상으로 이루어진 알킬기 또는 알케닐기인 것이 바람직하다. 여기서, 탄소 사슬 길이는 적어도 6개 이상으로 이루어져야 충분한 친유성을 나타내며, 상기 탄소 사슬 끝에 있는 친수성 작용기로 COOH 또는 NH

.2를 채택함으로써 역미셀 내부에 수용액(water pool)을 잘 포함할 수 있고 또한 나중에 금속산화물 나노결정 표면을 적절히 도포하여 형상을 제어할 수 있다.

<23> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 역미셀 용액 형성용 용매는, 디벤질에테르(dibenzylether) 또는 디페닐에테르(diphenylether) 중에서 선택될 수 있다. 이 용매들은 밀도가 물보다 높고 또 비극성이기 때문에, 내부에 수용액(water pool)을 포함하고 있는 각각의 역미셀들을 용매 속에 균일하게 분산 및 지지시켜 균일한 크기로 겔형태의 무정형 금속산화물이 형성되는 것을 가능하게 한다. 반대로, 톨루엔과 같이 밀도가 작은 비극성 용매를 사용하면 균일한 역미셀 용액이 형성되지 않고 층 분리가 일어난다.

<24> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 양성자 스캐빈저는, 에틸렌옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 1,2-에폭시부탄(1,2-epoxybutane), 1,2-에폭시펜탄(1,2-epoxypentane), 2,3-에폭시프로필벤젠(2,3-epoxypropylbenzene), 트리메틸렌옥사이드(trimethylene oxide), 글리시돌(glycidol), 에피클로로히드린(epichlorohydrin), 또는 에피브로모히드린(epibromohydrin) 중에서 선택될 수 있다. 이러한 에폭시 화합물들이나 에폭시 유도체들은 3가 이상 금속염의 수화물에서 양성자를 포획함으로써, 서서히 겔화반응을 진행시켜 무정형 금속산화물의 단일체 겔을 형성하는 것으로 알려져 있다. 본 발명에서는 이러한 겔화 반응을 각각의 역미셀 내에서 진행시킴으로써 단일체 겔이 아니라, 크기가 제어된 무정형 분말을 우선 합성하고 다음 단계에서 이를 결정화하는 동시에 크기를 일률적으로 축소하고 형상을 제어하는 것이다.

<25> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 세정하는데 이용되는 극성 용매는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 또는 아세톤 중에서 선택될 수 있다. 세정을 통해 음이온을 제거하고 과량으로 존재하는 계면활성제를 일부만 제거하는 효과가 있다. 비

극성 용매로는 철염으로부터 부산물로 발생하는 음이온을 효과적으로 세정할 수 없다. 반대로, 물과 같이 극성이 너무 강한 용매는 금속산화물 표면에 도포된 계면활성제를 모두 제거하여 분말의 응집과 성장이 일어난다.

<26> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 극성 용매로 세정하는 횟수를 조절함으로써, 결정화된 금속산화물 분말의 형상 이방성을 조절할 수 있다. 상기 무정형 금속 산화물 분말의 표면에 존재하는 계면활성제가 상기 극성 용매에 의해 일부 제거되면, 무정형 금속 산화물 표면에서 도포된 계면활성제의 밀도가 감소한다. 이로 인해, 가열 또는 환류반응에 의하여 결정화를 유도할 때 특정 결정면이 노출되고, 금속산화물 결정이 이 노출된 특정 결정면을 따라 막대 형상으로 성장하게 된다. 따라서, 세정 횟수가 증가하면, 결정화되는 금속산화물 입자의 형상 이방성도 증가하게 되지만, 어느 한도를 넘어서면 분말의 응집과 성장이 일어난다. 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 세정 횟수는 2내지 6회인 것이 바람직하다. 6회 초과인 세정은 분말의 응집을 유도하므로 바람직하지 않다. 반면에 2회 미만의 세정에서는 미량의 음이온이 불순물로 잔류하게 된다.

<27> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 가열 또는 환류하기 위한 비극성 용매는, 테트라린인 것이 바람직하다. 테트라린은 비극성 용매라서 산화물 표면에 도포된 계면활성제의 양을 그대로 유지해주고, 끓는 점(207 °C)이 높아서 무정형 금속산화물이 결정화되기에 충분한 열을 공급할 수 있고, 또 환원성이 있어서 무정형 산화철을 수분과 온도 조건에 따라 마그헤마이트 상, 헤마타이트 상, 그리고 마그헤마이트와 헤마타이트가 혼재된 상으로 결정화시킬 수 있다.

<28> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 테트라린 용매와 함께 가열 또는 환류하여 나노결정분말을 제조하기 위한 조건으로, 진공을 이용하여 수

수분을 배제하고 질소하에서 215 내지 219 °C로 환류하면 마그네타이트 나노결정만을 얻을 수 있다. 또한, 수분을 엄격하게 배제하지 않고 단지 질소를 흘려주면서 165 내지 168 °C로 가열하면 헤마타이트 나노결정만을 얻었으며, 상기 두 경우의 분위기에서 168 내지 214 °C 사이에서 가열하면 마그네타이트와 헤마타이트가 혼재된 나노분말을 얻었다. 질소하에서 214 내지 219 °C로 환류하더라도 진공을 이용하여 수분을 완전히 배제하지 않으면 마그네타이트와 헤마타이트가 혼재된 나노분말을 얻는다. 따라서 수분과 온도를 함께 조절하여 상을 제어한다.

<29> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 나노크기 금속산화물 입자는, 환류 시간을 길게 함에 따라 자성이 강해질 수 있다. 환류시간이 길어짐에 따라 결정성이 미세하게 증가하는데, 이것이 XRD 상에는 미미하여 구분하기 어려우나, 자화값은 좀 더 예민한 실험값이므로 VSM에 의한 자성의 증가로 나타나는 것으로 해석된다. 표준실험조건(10시간)보다 10시간 더 환류했을 때 1 T의 자장에서 10.3 emu/g 정도 자화값이 증가했다.

<30> 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 3가 이상의 금속염은 Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , 또는 Lu^{3+} 중에서 선택되는 금속이온을 포함할 수 있다. 3가 이상 금속이온의 수화물들은 금속주변의 양전하 밀도가 크므로 리간드로 결합된 물이 양성자 스캐빈저에게 쉽게 양성자를 내주고 동종간 축합 및 고분자화 반응을 진행하여 겔 형태의 무정형 금속산화물을 형성할 수 있다.

<31> 나아가, 상기 3가 금속염은 염화 제2철(FeCl_3) 또는 그 수화물($\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 질산 제2철 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] 또는 그 수화물 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$], 황산 제2철 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] 또는 그 수화물 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$], 인산 제2철 [FePO_4] 또는 그 수화물 [$\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$], 아세트산 제2철 [$\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_3$] 또는 그 수화물 [$\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] 중에서 선택되는 3가의 철염일 수 있다. 이 경우, 상기 나노크기 금속산화물 입자는 마그네타이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 또는 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 또는 이 둘이 혼재된 분말이 될 수 있다.

<32> 한편, 본 발명에 따른 금속 산화물 분말의 제조 방법에 따르면, 입자 직경이 2-10nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1 이상이고 10 이하인 막대 형상의 마그네타이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 또는 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 또는 이 둘이 혼재된 분말을 얻을 수 있다. 종래에는 직경이 $0.25\mu\text{m}$ 이고 직경에 대한 길이의 비가 6 정도인 마그네타이트 분말을 고밀도 자기기록매체 제조에 이용해 왔다. 이것은 형상 이방성에 의해 높은 보자력을 얻기 위한 것이다. 일반적으로 직경에 대한 길이의 비가 6까지는 보자력이 크게 증가하고 그 비가 6을 넘어서면 보자력이 미미하게 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 범주 내에서 무정형 금속산화물을 가열 또는 환류하여 직경에 대한 길이의 비가 10 정도까지 긴 나노분말의 합성이 가능하다.

<33> [실시예1]

<34> 시판의 염화 제2철 수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.297 g(4.80 mmol)을 0.432 ml(24.0 mmol)의 3차 증류수에 녹이고, 올레인산(oleic acid) 9.17 ml(28.8 mmol)을 가하여 저어 주었다. 그 다음, 150 ml의 디벤질에테르(dibenzylethere)를 가하여 내부에 수용액이 담긴 역미셀 용액을 형성하였다. 상기 역미셀 용액에 3.067 g(52.8 mmol)의 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)를 가하고 30분간 저어 주어 갈색의 침전물을 생성하였다. 원심 분리기를 이용하여 갈색 침전을 분리하고 45 ml의 에탄올로 3회 씻은 후 대기 중에서 건조시킴으로써, 겔형태의 무정형 산화철(III) 570 mg을 얻었다.

<35> 이렇게 얻어진 겔형태의 분말을 진공 하에서 5시간 이상 더 건조하고, 이어 질소 분위기에서 57 mL의 테트라린(tetralin) 용매에 분산시켜 10시간 동안 환류(215 내지 219 °C)하여 자성을 갖는 나노크기의 구형 마그헤마이트 결정립이 분산되도록 하였다. 구형의 나노결정립은 자석에 붙는 큰 결정립과 자석에 붙지 않는 작은 결정립으로 분리되며, 자석에 붙지 않는 작은 결정립 용액에 아세톤을 과량 가하면 작은 결정립 분말이 침전되고 이 시점부터는 작은 결정립 분말도 자석에 끌리는 성질을 나타냈다. 이들 각각의 분말들을 헥산으로 2회 씻어 말려서 큰 결정립(직경 6nm)을 150 mg, 작은 결정립(직경 2nm)을 47 mg 얻었다. 큰 결정립의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy) 사진을 도2에 나타냈다.

<36> [실시예2]

<37> 시판의 염화 제2철 6수화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.297 g(4.80 mmol)을 0.432 ml(24.0 mmol)의 3차 증류수에 녹이고, 올레인산 9.17 ml(28.8 mmol)을 가하여 저어 주었다. 여기에 150 ml의 디벤질에테르를 가하여 내부에 수용액이 담긴 역미셀 용액을 만들었다. 이 용액에 3.067 g(52.8 mmol)의 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)를 가하고 30분간 저어주니 갈색 침전물이 생성되었다. 원심 분리기를 이용하여 갈색 침전을 분리하고, 45ml의 에탄올로 4회 씻어 건조하여 무정형의 산화철(III) 분말을 476 mg 얻었다. 이렇게 얻어진 무정형 분말을 진공 하에서 5시간 이상 더 건조하고, 이어 질소 분위기에서 테트라린 용매에 분산시키고 10시간 동안 환류(215 내지 219°C)하여 자성을 가진 막대 형상의 마그헤마이트 나노 결정립이 분산된 용액을 얻었다. 이 경우, 에탄올로 4회 씻은 무정형 분말은 3회 씻은 분말보다 계면활성제를 더 잃어버리므로 결정성 분말이 되면서 특정 결정면이 노출되어 막대 형상으로 성장한다. 자석에 끌리는 결정립만을 분리하고 헥산으로 2회 씻어 건조해서 크기가 6×21 nm인 막대 형상의 마그헤마이트 나노 분말을 159 mg 제조하였다. 이 나노분말의 투과전자현미경 사진을 도3에 나타냈다.

<38> [실시예3]

<39> 실시예 2에서 3차 증류수의 사용량을 0.950 ml(52.8 mmol)로 바꾸어 동일하게 실험하되, 테트라린 용액에서 환류하는 도중 10, 15, 20 시간마다 전체 용액의 1/3씩을 취하여 동일하게 실험하였다. 크기가 7×24 nm인 막대 형상 마그네타이트 나노분말을 모두 합해서 172 mg 제조하고 각각의 투과전자현미경 사진을 도4a, 5a, 6a에, 진동시료법에 의한 자기이력곡선을 도4b, 5b, 6b에 나타냈다. 도4a에 나타난 바와 같이, 환류 시간에 따라 분말의 크기에는 변화가 없으나 자성은 강해져서 자극(magnetic dipole)이 같은 방향으로 정렬한 빗자루 형상의 분말들이 늘어남을 확인하였다. 또, 도4b, 5b, 6b에 나타난 바와 같이, 환류 시간이 10시간 더 길어짐에 따라 1 T의 자장에서 자화율이 소량(10.3 emu/g) 증가하였고, 보자력은 소량 감소하였다.

<40> [실시예4]

<41> 실시예2에서 3차 증류수의 사용량을 1.642ml(91.2mmol)로, 환류시간을 10시간으로 바꾸어 동일하게 실험하였다. 평균 직경이 8×26 nm인 막대 형상 마그네타이트 나노분말을 169 mg 분리하고 그 투과전자현미경 사진을 도7a에 X-선 회절 결과를 도7b에 나타냈다.

<42> 한편, 앞의 실시예1-4에서 X-선 회절자료를 분석한 결과 분말의 크기나 형상, 환류시간 등에 따른 차이는 미미하였다.

<43> [실시예5]

<44> 실시예3에서와 동일한 조건으로 실험하되, 진공건조를 생략한 무정형 금속산화물을 테트라린 용매에 분산시키고 질소 하에서 10시간 가열하였으며, 이 때 온도를 165 내지 168 °C로 바꾸어 동일하게 실험하였다. 크기가 6×20 nm인 막대 형상 헤마타이트 나노분말을 188 mg 분리하고 그 투과전자현미경 사진을 도8a에 X-선 회절 결과를 도8b에 나타냈다.

<45> [실시예6]

<46> 실시예3에서와 동일한 조건으로 실험하되, 진공건조를 생략한 무정형 금속산화물을 테트라린 용매에 분산시키고 질소 하에서 10시간 가열하였으며, 이 때 온도를 181 내지 186 °C로 바꾸어 동일하게 실험하였다. 크기가 7×24 nm인 막대 형상의 마그헤마이트와 헤마타이트 상이 혼재된 나노분말을 170 mg 분리하고 X-선 회절 결과를 도9에 나타냈다.

【발명의 효과】

<47> 이상과 같이, 본 발명에 따른 금속산화물 분말의 제조방법은, 분말의 크기, 균일도, 형상, 및 상을 간단하게 제어할 수 있다.

<48> 또한, 본 발명에 따른 금속산화물 분말의 제조방법은, 원료물질에 있어 특별한 제한을 받지 않을 수 있고, 따라서, 3가 철염과 같은 값이 싼 재료를 이용하여 경제적인 방법으로 나노크기의 금속산화물 분말을 제조할 수 있다.

<49> 또한, 본 발명에 따른 높은 형상 이방성을 가지며 동시에 상이 제어된 마그헤마이트, 헤마타이트, 마그헤마이트와 헤마타이트가 혼재된 나노분말(직경이 20 nm이하)은 현재까지 개시된 예가 없고, 형상이방성 및 대기 안정성 등이 우수하고, 또한 우수한 자기특성을 가지므로 초고밀도 자기기록 재료로서 극히 유용하다.

<50> 지금까지 본 발명은 가장 실용적이고 바람직한 실시예로 여겨지는 것과 관련하여 기술되었지만, 본 발명은 상기 제시된 실시예에 한정되는 것이 아니고 단순한 변경과 균등수단은 아래의 특허청구범위에 기재된 것으로부터 도출되는 최광의의 발명 개념과 범위 안에 포함된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

자기특성이 우수한 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법으로서,

3 가 이상의 금속염에 증류수, 계면활성제, 및 용매를 가하여 역미셀 용액을 형성한 후, 상기 역미셀 용액에 양성자 스캐빈저를 가하여 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 침전 및 분리하는 단계와,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 극성 용매로 세정하여 금속산화물 대 계면활성제의 몰비를 조절하는 단계와,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 고비등점의 비극성 용매에 분산시켜 가열 또는 환류반응을 통해 나노크기의 금속산화물 입자를 결정화하는 단계를 포함하여 구성되는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 금속염에 대한 증류수의 몰비를 크게 함에 따라 최종적으로 얻어지는 금속산화물 입자 크기를 커지는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 RCOOH , RNH_2 , 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되고,

상기 R-은 탄화수소 사슬길이가 6개 이상으로 이루어진 알킬기 또는 알케닐기인 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 역미셀 용액 형성용 용매는, 디벤질에테르(dibenzylether) 또는 디페닐에테르(diphenylether) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 양성자 스캐빈저는, 에틸렌옥사이드(ethylene oxide), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 1,2-에폭시부탄(1,2-epoxybutane), 1,2-에폭시펜탄(1,2-epoxypentane), 2,3-에폭시프로필벤젠(2,3-epoxypropylbenzene), 트리메틸렌옥사이드(trimethylene oxide), 글리시돌(glycidol), 에피클로로히드린(epichlorohydrin), 또는 에피브로모히드린(epibromohydrin) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 세정하는데 이용되는 극성 용매는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 또는 아세톤 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 극성 용매로 세정하는 횟수를 증가시킴으로써, 결정화된 금속산화물 분말의 형상 이방성을 크게 하는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 가열 또는 환류하기 위한 비극성 용매는, 테트라린인 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 나노크기 금속산화물 입자는, 가열 또는 환류 시간을 길게 함에 따라 자성이 강해지는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 3가 이상의 금속염은 Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , 또는 Lu^{3+} 중에서 선택되는 금속이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 3가 금속염은 염화 제2철(FeCl_3) 또는 그 수화물($\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 질산 제2철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그 수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 황산 제2철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 또는 그 수화물($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 인산 제2철(FePO_4) 또는 그 수화물($\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 또는 아세트산 제2철($\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_3$) 또는 그 수화물($\text{Fe}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 중에서 선택되는 3가의 철염이고,

상기 나노크기 금속산화물 입자는 마그헤마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 또는 마그헤마이트와 헤마타이트가 혼재된 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조 방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 가열 또는 환류하기 전에 5시간 이상 진공건조하여 수분을 배제하고, 이어 질소분위기 하에서 214 내지 224 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 215 내지 219 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 환류하여 마그헤마이트 상만을 얻는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 13】

제11항에 있어서,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 대기 중에서만 건조하고, 질소분위기 하에서 150 내지 168 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 165 내지 168 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하여 헤마타이트 상만을 얻는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 겔형태의 무정형 금속산화물 분말을 대기 중에서만 건조하고, 질소분위기 하에서 150 내지 224 °C, 바람직하게는 168 내지 219 °C의 온도에서 가열 또는 환류하여 마그헤마이트와 헤마타이트가 혼재된 상을 얻는 것을 특징으로 하는 나노크기의 금속산화물 분말의 제조방법.

【청구항 15】

평균 직경이 2-10 nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1을 초과하고 10 이하인 것을 특징으로 하는 막대 형상의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 입자.

【청구항 16】

제11항에 기재된 방법에 의해 제조되며, 평균직경이 2-10 nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1을 초과하고 10 이하인 것을 특징으로 하는 막대 형상의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃) 입자.

【청구항 17】

평균 직경이 2-10 nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1 이상이고 10 이하인 것을 특징으로 하는 구형 또는 막대 형상의 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 입자.

【청구항 18】

제11항에 기재된 방법에 의해 제조되며, 평균직경이 2-10 nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1 이상이고 10 이하인 것을 특징으로 하는 구형 또는 막대 형상의 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 입자.

【청구항 19】

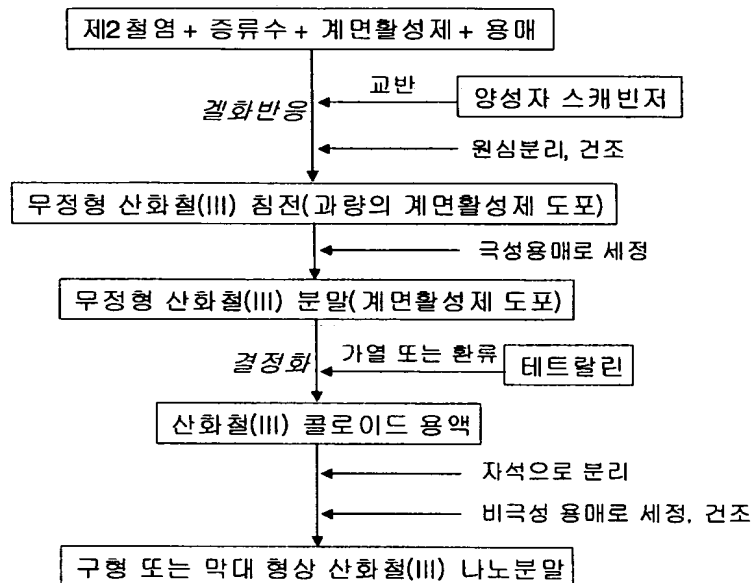
평균 직경이 2-10 nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1을 초과하고 10 이하인 것을 특징으로 하는 막대 형상의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)와 헤마타이트(α -Fe₂O₃)가 혼재된 입자.

.【청구항 20】

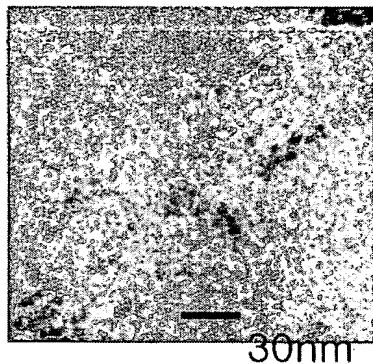
제11항에 기재된 방법에 의해 제조되며, 평균직경이 2-10 nm이고, 직경에 대한 길이 비가 1을 초과하고 10 이하인 것을 특징으로 하는 막대 형상의 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃)와 헤마타이트(α -Fe₂O₃)가 혼재된 입자.

【도면】

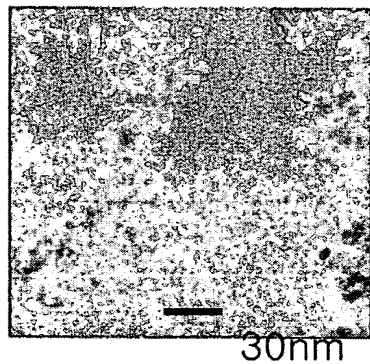
【도 1】



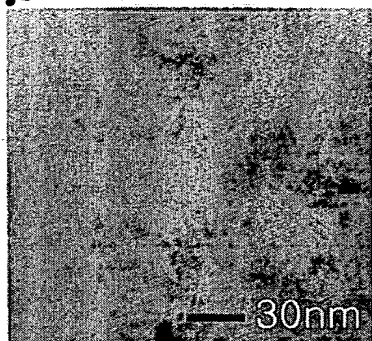
【도 2】



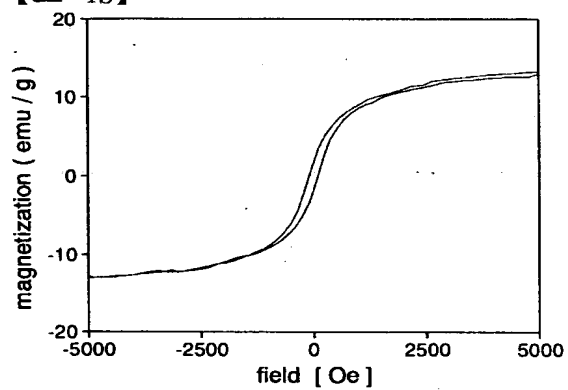
【도 3】



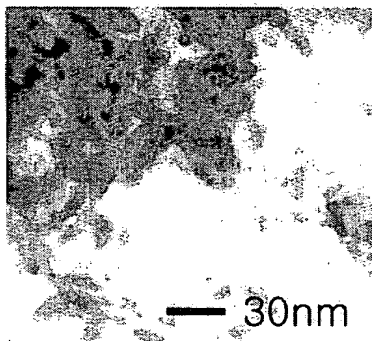
【도 4a】



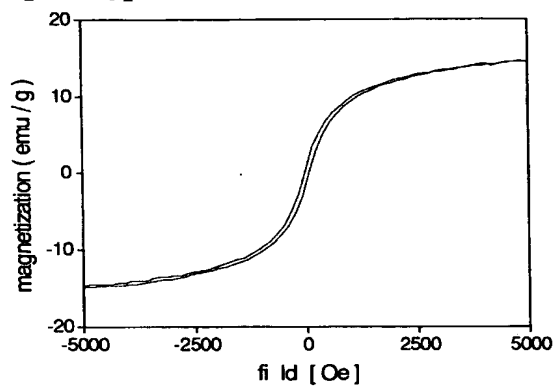
【도 4b】



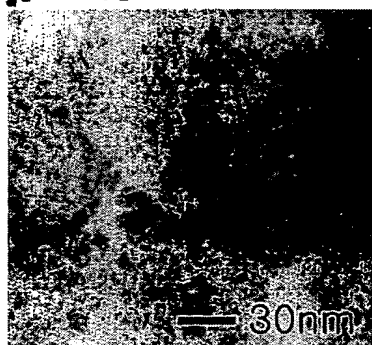
【도 5a】



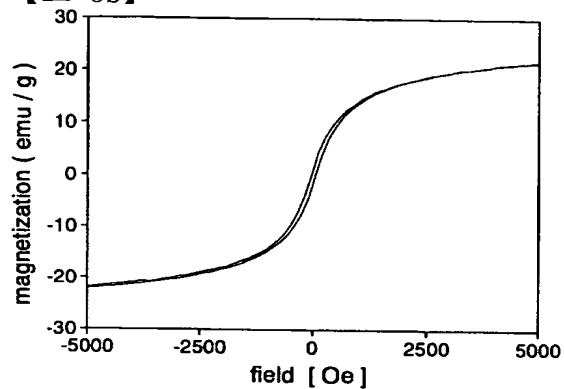
【도 5b】



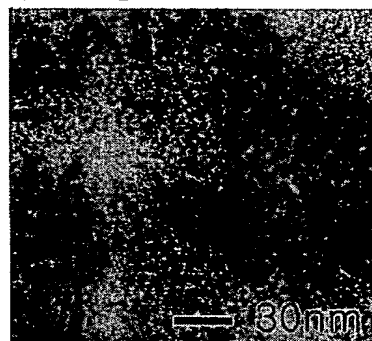
【도 6a】



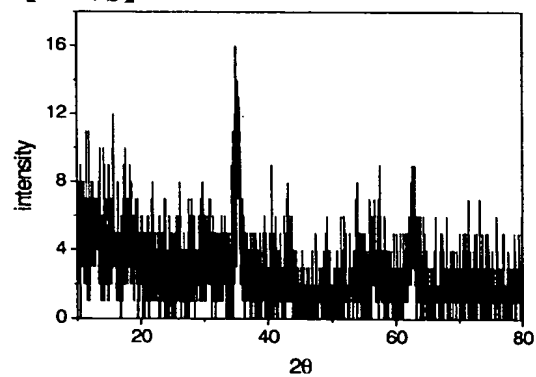
【도 6b】



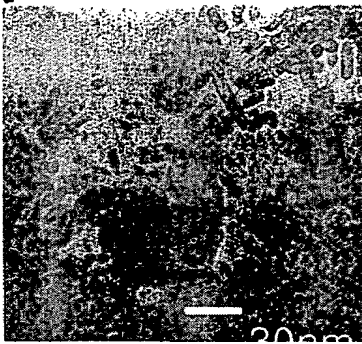
【도 7a】



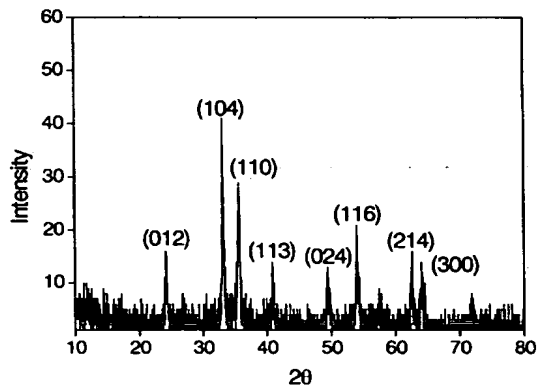
【도 7b】



【도 8a】



【도 8b】



【도 9】

